QUARTZ

Xlography Cat

"

Beckenkamp

JSL
00071220

QUARTZ
Xlography

Über die

Massenverteilung beim Quarz

von

J. Beckenkamp

Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie usw.« XLII. Band, 1 Heft.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1906

Wenn die Krystallographie nicht lediglich in der Aufzählung einzelner Beobachtungen bestehen, sondern den causalen Zusammenhang der letzteren aufklären soll, dann unterliegt es keinem Zweifel, daß die Erforschung der Molekulargruppierungen im Raume eine ihrer wesentlichsten Aufgaben darstellt.

Bekanntlich haben Bravais und später Mallard den Versuch gemacht, aus der Häufigkeit und der sonstigen Bedeutung der beobachteten Krystallflächen einen Rückschluß auf das dem Krystall zugrunde liegende Raumgitter zu ziehen, indem sie von der Voraussetzung ausgingen, daß die Bedingungen für die Bildung einer Fläche mit deren Netzdichte ϱ, d. h. mit der Anzahl der in der Einheit dieser Fläche liegenden Knotenpunkte des Gitters zunehme. In erster Linie seien diejenigen Flächen maßgebend, welche auch Spaltrichtungen darstellen.

Als Elementarparallelogramm bezeichnet man ein solches, dessen Ecken Knotenpunkte des Gitters sind, dessen Flächen und Seiten aber frei von Knotenpunkten des Gitters sind. Bezeichnet S die Größe des Elementarparallelogramms, so ist $S\varrho = 1$, d. h. S ist der Netzdichte umgekehrt proportional.

Nach Bravais sollte die Spaltbarkeit am vollkommensten parallel denjenigen Netzebenen sein, die den größten Abstand von ihren Nachbarn besitzen, und da bei den 14 Bravaisschen Raumgittern zwischen der Flächendichtigkeit einer Netzebene und dem Abstande von ihren parallelen Nachbarn strenge Proportionalität besteht, so müßte die vollkommenste Spaltfläche auch immer diejenige Fläche sein, die am häufigsten ausgebildet erscheint. Nun wurde bereits von Mallard erkannt, daß diese Forderung der Theorie tatsächlich nicht immer erfüllt ist. Sohncke ersetzte deshalb[1]) die Bravaisschen Raumgitter durch (65) »regelmäßige Punktsysteme«, von welchen jedes entweder mit einem der 14 Bravaisschen Raumgitter übereinstimmt, oder sich durch Ineinanderstellung von zwei oder mehreren Bravaisschen Gittern aufbaut. Bei diesen »regelmäßigen Punktsystemen« sind die Abstände zwischen den parallelen Netzebenen nicht mehr unbedingt proportional mit der Netzdichte der betreffenden Flächen, und die Bedingungen für das häufigste Vorkommen einer Fläche — größte Netzdichte — und vollkommene Spaltbarkeit — großer Abstand verbunden mit großer Netzdichte — brauchen sich also bei der Sohnckeschen Theorie nicht notwendig zu decken.

Man kann sich nun jedesmal eine Anzahl der regelmäßigen Systempunkte so zu einer Gruppe vereinigt denken, daß die Schwerpunkte dieser Gruppen eines der 14 Bravaisschen Gitter bilden. Häufigkeit des Vorkommens, sowie Spaltbarkeit sind aber nach dieser Theorie natürlich nicht abhängig von der Netzdichte des Systems der Gruppenschwerpunkte, sondern von der Netzdichte des Systems der regelmäßigen Punkte.

Abgesehen von diesem von Sohncke gemachten Einwurf ist gegen diese ganze Theorie noch das Bedenken zu erheben, daß die Flächenausbildung eines und desselben Minerals häufig dem größten Wechsel unterliegt. Die Basis z. B. ist bei manchen Vorkommen von Calcit, Hämatit usw. fast allein herrschend, bei anderen Vorkommen wieder vollkommen fehlend.

Außer der Netzdichte müssen also bei der Flächenbildung noch andere Factoren in hohem Maße in Betracht kommen, und auf derartige unbekannte

---

1) Diese Zeitschr. **13**, 214.

Factoren wird von den Anhängern der Bravaisschen Gittertheorie die Nichtübereinstimmung zwischen dem häufigsten Vorkommen und der vollkommensten Spaltbarkeit zurückgeführt.

G. Friedel sucht, der Bravais-Mallardschen Auffassung folgend, aus den Spaltflächen und den Flächen des häufigsten Vorkommens für jedes Mineral ein zugehöriges Bravaissches Gitter zu ermitteln, indem auch er von der Ansicht ausgeht, daß die Massenteile nicht nach den regelmäßigen Punktsystemen, sondern nur nach den 14 Bravaisschen Gittern räumlich angeordnet seien.

Von anderen Gesichtspunkten, den Beziehungen zwischen Tridymit und Quarz ausgehend, habe ich[1]) für die krystallisierte SiO_2 ein annähernd tetragonales Elementargitter mit dem ungefähren Axenverhältnis $a : b : c = 0{,}55 : 1 : 1$ abgeleitet, welchem genau vielleicht nur monokline Symmetrie mit dem Axenverhätnis $a' : b' : c' = a' : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{2}\sqrt{2}$, $\beta = 89^0\,57'$ zukommt, wobei

$$0{,}525 < a' < 0{,}577.$$

Bekanntlich haben die Mineralien mit dem ungefähren Axenverhältnis $a : b = 0{,}577 : 1$ das Bestreben, Zwillinge nach dem Prisma $\{1\,1\,0\}$ zu bilden. Indem nun an einem Molekül m die Zwillingsgrenzen nach zwei nicht parallelen Flächen dieses Prismas sich so schneiden, daß m zu zwei benachbarten Molekülen l und n genau in jener Zwillingsstellung sich befindet, dann liegen l und n ihrerseits ebenfalls, jedoch nur annähernd, in der gleichen Zwillingsstellung. Weil nun alle drei Moleküle an sich gleichwertig sind, so vollzieht sich zwischen ihnen eine derartige Gruppierung, daß sie, die Zwillingsstellung annähernd beibehaltend, die Differenz zwischen der Zwillingsstellung und der eben erwähnten Stellung $l : n$ auf die drei Grenzen verteilen, so daß l, m und n nunmehr gleichmäßig unter 120^0 gegen einander geneigt sind. Die Knotenpunkte der zu den drei in dieser gegenseitigen Lage befindlichen Moleküle gehörenden Gitter würden in einiger Entfernung von der vorigen Gruppe mehr und mehr sich von einander trennen, wenn nicht zunächst die der Gruppe benachbarten Moleküle l', m' und n' sich in einer ähnlichen gegenseitigen Lage zu einander befänden[2]) und nun ihrerseits nicht auch das gleiche Bestreben hätten, dieselbe Gruppe zu bilden. Infolgedessen passen sich also die drei verschieden orientierten Gitter derart gegenseitig an, daß sie genau unter 120^0 gegen einander geneigt sind.

Zur Erklärung der Dimorphie des Calciumcarbonates haben bekanntlich Mallard und, diesem folgend, auch G. Friedel ein neues Zwillingsgesetz für den Aragonit aufgestellt: »Zwillingsaxe ist die Hauptaxe, Drehungswinkel 120^0«. Die gegenseitige Orientierung zweier Moleküle einer trigonalen Gruppe steht unter der gleichzeitigen Wirkung von 1) dem zwischen beiden Molekülen allein bestehenden Gleichgewicht[3]) und 2) dem Zwange von seiten desselben, aber an den beiden anderen Grenzen wirkenden, Gesetzes. Für zwei Moleküle, welche nicht einem trigonalen Verbande angehören, also auch für zwei in Zwillingsstellung zu einander befindliche Aragonitmassen, stellt einzig und allein das gewöhnliche Zwillingsgesetz die Gleichgewichtslage dar: »Zwillingsebene ist die Prismenfläche, event. Zwillingsaxe ist die zur Prismenfläche senkrechte Kante, Drehungswinkel 180^0«. Die von einer anderen Zwillingsgrenze her an irgend einer Zwillingsgrenze zur Geltung kommende Wirkung ist verschwindend klein.

---

1) Diese Zeitschr. 1902, **36**, 483.
2) Vergl. diese Zeitschr. **30**, 322.
3) Vergl. diese Zeitschr. **30**, 321.

Tatsächlich wird deshalb auch beim Aragonit nur dieses letztere Gesetz beobachtet, und das Mallardsche Gesetz hat keinerlei Berechtigung.

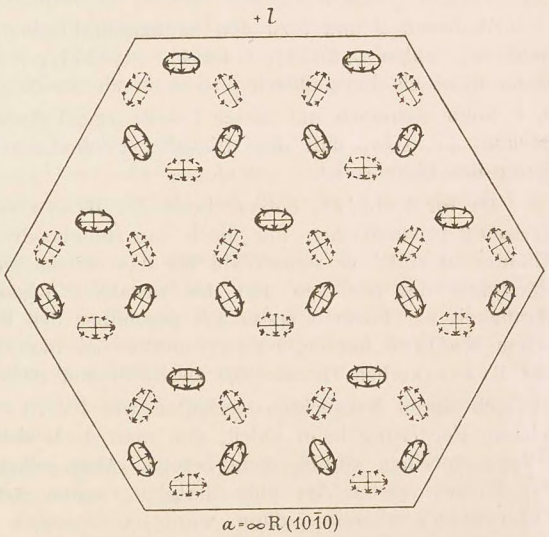
Besteht das Punktsystem des Tridymits bei gewöhnlicher Temperatur aus vier parallel in einander gestellten, annähernd tetragonalen Raumgittern, so durchdringen sich bei der Punktanordnung des Quarzes 3×4 derartige Raumgitter, so daß je vier, einander parallel laufend, sich durch eine bloße Schiebung von einander ableiten, während diese sich von den anderen durch eine Drehung um genau 120^0 unterscheiden.

Bei der Structur des Quarzes erleiden die elementaren Gitter infolge der gegenseitigen Anpassung eine derartige Deformation, daß aus ihnen geometrisch genau rhombische Formen mit dem Axenverhältnisse

$$a : b : c = 0{,}5774 : 1 : 1{,}0999$$

hervorgehen, deren a-Axen senkrecht zu den Prismenflächen des Quarzes stehen, während die c-Axen mit der Hauptaxe des Quarzes parallel laufen. Hierbei sind nicht sämtliche Knotenpunkte der zwölf Elementargitter mit Massenpunkten besetzt, sondern in der Richtung der a-Axe der pseudotetragonalen Gitter folgen sich die Massenpunkte in den Abständen $3a$, in der Richtung der b-Axe aber in den Abständen b.

Je sechs Systempunkte lassen sich zu einer Gruppe vereinigen, und da die Symmetrieelemente dieser Gruppe auch solche der Punktanordnung des ganzen Systems sein müssen, so folgt, daß die Schwerpunkte dieser Gruppen ein dreiseitig prismatisches Raumgitter bilden [1]) (vergl. Figur).



G. Friedel kehrt nun dieses Verhältnis um; er ordnet die einzelnen Massenteile nach einem dreiseitigen prismatischen Elementargitter. Eine Anzahl Maschen dieses Elementargitters bilden zusammen eine pseudotetragonale multiple Masche.

Der Unterschied zwischen dem von mir abgeleiteten regelmäßigen Punktsysteme und dem Friedelschen Raumgitter besteht darin, daß bei letzterem die punktierte Netzebene fehlt, daß dagegen die Mittelpunkte der regulären Sechsecke meines Punktsystemes bei dem Friedelschen Raumgitter auch mit je einem Massenpunkte besetzt sind.

Es fragt sich nun, welche der beiden Punktanordnungen die Erscheinungen am besten zu veranschaulichen fähig ist.

---

1) Die von mir diese Zeitschr. **36**, 491 vermutete Beziehung zwischen der Anordnung der Gruppenschwerpunkte und der Elementarmassen ist wohl richtiger durch die obenstehende zu ersetzen.

Da Friedel sein Raumgitter aus der Häufigkeit und Wichtigkeit der Krystallflächen ableitet, so muß die aus dem Gitter berechnete Netzdichte für die einzelnen Flächen der Häufigkeit des Vorkommens (event. einer Spaltbarkeit) entsprechen.

Die so berechneten Werte der Größen S des Elementarparallelogramms für die einzelnen Flächen sind:

c	m	r	i	d	s	l	ξ
(0001)	$(10\bar{1}0)$	$(10\bar{1}1)$	$(11\bar{2}0)$	$(10\bar{1}2)$	$(11\bar{2}1)$	$(20\bar{2}1)$	$(11\bar{2}2)$
(111)	$(2\bar{1}\bar{1})$	(100)	$(10\bar{1})$	(110)	$(41\bar{2})$	$(5\bar{1}\bar{1})$	$(52\bar{1})$
$S = 1{,}13$	$1{,}41$	$1{,}80$	$2{,}45$	$2{,}64$	$2{,}69$	$3{,}0$	$3{,}31$

Da die Netzdichte der Größe S umgekehrt proportional, so sollte vorstehende Reihe der Häufigkeit der entsprechenden Flächen entsprechen.

Bezüglich der Fläche c, die also hiernach am häufigsten zu erwarten wäre, ist bekannt, daß sie als Krystallfläche beim Quarz ganz ohne Bedeutung ist. G. Friedel bemerkt deshalb: »La rareté de la base ne peut donc être ici, comme dans le calomel, qu'une anomalie inexplicable par les conditions réticulaires.«

Was die übrigen Flächen betrifft, so müßte s vor i stehen.

Während d und l zu den häufigeren Flächen des Quarzes jedenfalls nicht gehören, fehlen $o(30\bar{3}1)$, $t(40\bar{4}1)$, $w(07\bar{7}1)$, $x(51\bar{6}1)$ und andere. ξ mag, wenn nicht als Krystallfläche, so doch als Zwillingsfläche stehen bleiben.

Sollte demnach mit dieser Tabelle irgend etwas bewiesen werden, so könnte es nur das sein, daß das dreiseitig prismatische Gitter nicht das Elementargitter des Quarzes ist.

Da für Friedel, entsprechend der Bravaisschen Auffassung, außer dem dreiseitig prismatischen nur noch das rhomboëdrische Gitter in Frage kommen könnte, so stützt er seine Wahl für das erstere einzig auf die annähernd gleiche Häufigkeit des positiven und des negativen Rhomboëders und der größeren Häufigkeit der Formen erster Art gegenüber den Formen zweiter Art; denn wie schon Mallard hervorgehoben, müßte bei dem rhomboëdrischen Gitter nach der Bravaisschen Theorie das zweite Prisma stets wichtiger sein als das erste, da sich deren Netzdichten verhalten wie $\sqrt{3} : 1$. Tatsächlich wird aber diese letztere Forderung beim Calcit, den man doch sicher der rhomboëdrischen Abteilung einreihen müßte, nicht befolgt. Aber selbst wenn auch das Vorherrschen der Formen erster Art über die der zweiten Art gegen das rhomboëdrische Gitter sprechen sollte, dann würde andererseits das fast völlige Fehlen der Basis ebenso sehr für das rhomboëdrische Gitter sprechen, bei welchem diese Form für Werte der c-Axe unterhalb 2,45 sehr rasch ihre ganze Bedeutung verliert.

Von physikalischen Erscheinungen erwähnt Friedel zugunsten des dreiseitigen prismatischen Gitters nur eine, jedenfalls äußerst selten beobachtete Absonderung nach c, der man aber wieder mit demselben Rechte zugunsten des rhomboëdrischen Gitters die viel häufigeren Trennungsflächen nach $+ r$ (vgl. die Lehrbücher von Naumann-Zirkel 1901, S. 479 und Tschermak 1905, S. 412), dann auch wohl die Beobachtung Mallards[1]), sowie die beim

1) Vergl. diese Zeitschr. **21**, 265.

»Schrecken« von J. Lehmann erhaltenen Contractionsrisse nach $+r$ (diese Zeitschr. **11**, 610) zugunsten des rhomboëdrischen Gitters gegenüberhalten könnte. Indessen alle diese Beobachtungen hängen ebenso wie die Flächenbildung sehr wesentlich noch von anderen Factoren als der Massenverteilung ab.

Da bei höheren Temperaturen die Structur des Quarzes nicht beständig ist, so erscheint es sogar noch fraglich, ob nicht seine Massenteile erst secundär, wenn auch nicht lange nach der Anlagerung, die für gewöhnliche Temperatur stabile Anordnung erfahren. Dann wäre die äußere Flächenausbildung nicht allein von der secundären Anordnung bedingt, sondern auch von der primären Anordnung nicht unabhängig.

Am sichersten ermöglichen vielleicht die Ätzfiguren eine Entscheidung. »In allen bekannten Fällen folgt die Auflösung des Quarzes teils der Anordnung der Moleküle im Raume, teils der elektrischen Polarität der Moleküle« [1]).

Molengraaf bemerkt[2]): »Es sind diese (natürlichen) Ätzfiguren, nach meiner Meinung durch kohlensaure Alkalien verursacht, auf den positiven und negativen Rhomboëderflächen des Quarzes wenig verschieden.« »Das Gleiche gilt für die mittels kohlensaurer Alkalien, weniger für die mittels Flußsäure künstlich erzeugten Ätzfiguren.« — Erstere sind offenbar mehr von der Verteilung der Massenpunkte im Raume, letztere mehr von der Polarität der Moleküle abhängig, und deshalb spricht diese Beobachtung gegen die Annahme des rhomboëdrischen Raumgitters, bei welchem die Massenverteilung auf beiden Rhomboëdern verschieden ist. Dagegen ist dieselbe sowohl bei dem dreiseitigen prismatischen Gitter, als auch bei dem von mir vorgeschlagenen Punktsysteme auf beiden Rhomboëdern genau gleich.

Für die tatsächlich unter gewissen Umständen beobachtete Verschiedenheit von $+r$ und $-r$ hat Friedel nur die allgemeine Antwort, diese sei im Motif, nicht in der Massenverteilung begründet, und über die Eigenschaften des Motifs wisse man nichts.

Bei der von mir entwickelten Theorie dagegen bilden die Verschiedenheit der elektrischen Polarität und auch die Individualität der Gruppen eine völlig ausreichende Erklärung sowohl für die Verschiedenheit der positiven und negativen Rhomboëder, trotz der Gleichheit der zu diesem parallelen Punktnetze, als auch für die Bildung von rechten und linken Quarzen[3]).

Noch bestimmter sprechen die Beobachtungen bei Zwillingen zugunsten des von mir abgeleiteten Punktsystems.

Bekanntlich ist die Verwachsungsfläche bei den Zwillingen nach dem brasilianischen Gesetze — »Zwillingsebene ist das Prisma zweiter Art« — eben, parallel der Rhomboëderfläche r (100) verlaufend, und wiederholt sich oft unzählige Male lamellar. Bei dem Dauphinéer Gesetz dagegen — »Zwillingsaxe ist die Hauptaxe« — ist die Verwachsungsfläche vielleicht mehr oder weniger parallel zur Hauptaxe, verläuft aber im übrigen unregelmäßig, und eine derartig häufige Wiederholung wie beim brasilianischen Gesetze findet nicht statt. Aus diesen Tatsachen habe ich[4]) den Schluß gezogen, beim brasilianischen Gesetze müsse die Punktanordnung des ganzen Zwillings eine continuierliche sein, bei

1) J. Beckenkamp, diese Zeitschr. **32**, 34.
2) Diese Zeitschr. **14**, 198.
3) Vergl. diese Zeitschr. 1902, **36**, 483.
4) Diese Zeitschr. **36**, 488. In derselben Arbeit S. 493, Z. 4 v. o. lies: »rhomboëdrisches Gitter« statt »rhombisches Gitter«.

dem Dauphinéer Gesetz dagegen müsse an der Zwillingsgrenze eine Discontinuität des Punktsystems bestehen. Man habe also zweierlei Ergänzungszwillinge zu unterscheiden, solche mit continuierlichem und solche mit discontinuierlichem Punktsystem.

G. Friedel äußert sich nun in dieser Frage folgendermaßen: Bei den Ergänzungszwillingen ist die Verwachsungsfläche beliebig (»la surface séparative peut être quelconque et est en général tout à fait irrégulière (p. 163)); bei den Zwillingen infolge von Pseudosymmetrie dagegen ist die Verwachsungsfläche eine Ebene parallel der Zwillingsgrenze oder eine im allgemeinen cylindrische Fläche, welche der Zwillingsaxe genau parallel geht.

Den auffallenden Unterschied zwischen den beiden Verwachsungsarten der Quarzzwillinge, den Friedel auch gar nicht erwähnt, vermag die Friedelsche Theorie nicht zu erklären, da das prismatische Elementargitter nach beiden Gesetzen ein continuierliches sein müßte. Dagegen besteht bei dem von mir angenommenen Punktsysteme für Zwillinge nach dem brasilianischen Gesetz[1]) durch den ganzen Krystall Continuität, bei dem Dauphinéer Gesetz ergibt dasselbe Punktsystem an der Zwillingsgrenze Discontinuität; denn für die Gruppe und für das Punktsystem ist die Ebene $(11\bar{2}0)$ Spiegelebene, aber die Hauptaxe ist für beide keine geradzählige Deckaxe. Darin liegt ohne Frage der Grund für die beobachtete Verschiedenheit bei beiden Gesetzen.

Daß der Continuität der Periode der Massenverteilung bei den Zwillingen eine wesentliche Bedeutung zukomme, möchte ich um so weniger in Frage stellen, als ich, wie erwähnt, schon früher selbst darauf hingewiesen habe. Außer dieser spielen aber auch noch andere Umstände eine wesentliche Rolle, so z. B. auch die Periodicität der molekularen elektrischen Ladung. Beim brasilianischen Gesetz steht der Continuität der Anordnung der Massenpunkte eine Discontinuität jener Ladungen gegenüber. Nach der Theorie von W. Thomson wird die Wirkung der Ladung an der Oberfläche eines Krystalles mit der Zeit compensiert. Kann nun auch beim brasilianischen Zwilling infolge der Continuität der Massenverteilung die Zwillingsgrenze eine beliebige sein, so folgt sie doch tatsächlich einer Ebene, innerhalb deren die Wirkung der elektrischen Ladung infolge der Compensation einen minimalen Wert hat, d. h. sie geht parallel zu den Wachstumsschichten.

Das Dauphinéer Gesetz gehört zwar nicht zu denjenigen Verwachsungsarten, welche sich in unzähliger Weise wiederholen, aber es gibt kaum einen Quarzkrystall, bei welchem es fehlte. Durch dasselbe wird erreicht, daß bei einem einseitig im Wachstum weniger begünstigten Krystalle das Wachstum nach allen sechs Prismenflächen in gleicher Weise begünstigt wird.

Am stabilsten ist der Krystallbau da, wo die Periodicität nicht nur bezüglich der Punktanordnung, sondern auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften am wenigsten gestört ist; d. h. innerhalb des einfachen Individuums.

Übrigens habe ich bereits früher nicht nur auf die Tatsache der Periodicität bei einfachen und bei Zwillingskrystallen hingewiesen, sondern aus meiner kinetischen Theorie der Krystallstructur auch eine Erklärung derselben abgeleitet[2]).

---

1) Diese Zeitschr. **36**, 492; **30**, 322.
2) Diese Zeitschr. 1901, **34**, 602.